

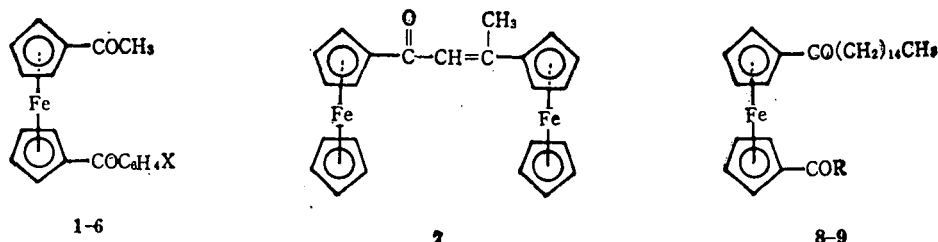
1,1'-不同酰基二茂铁衍生物的合成和波谱研究

周耀坤* 李元宗 吴绍祖

(兰州大学化学系, 兰州)

自从本世纪五十年代初发现二茂铁的芳香性以后, 关于酰基二茂铁的制备已有文献记载^[1-5]. 但有关 1, 1'-不同酰基取代二茂铁衍生物合成的报道很少^[4, 5].

本文对乙酰基二茂铁进行卤代苯甲酰化, 得到二酰基化合物 **1—6** 和两分子乙酰基二茂铁的缩合物 **7**. 正十六酰基二茂铁进行乙酰化和苯甲酰化得到二酰基化合物 **8** 和 **9**. **1—6**, **8** 和 **9** 均未见文献报道. 这类化合物的合成及其波谱研究, 对于系统地探讨具有特殊夹心结构的二茂铁及其衍生物的物理和化学性能有重要的意义.



- 1 X=o-F; 2 X=m-F;
3 X=p-F; 4 X=o-Cl;
5 X=p-Cl; 6 X=o-Br

- 8 R=CH₃;
9 R=Ph

实 验

熔点未校正. 元素分析用 1106 型元素分析仪. IR 用 Nicolet FT-170 SX 型仪测定, KBr 压片; ¹H NMR 用 Varian FF-80A 型仪测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标. 所有反应在氩气保护下进行. **1—3** 和 **7—9** 用环己烷重结晶, **4—6** 用甲醇重结晶.

乙酰基二茂铁^[1] 和正十六酰基二茂铁^[6] 按文献方法制备.

1—6 的合成 15 mmol 取代苯甲酸, 50 mmol 氯化亚砷和 10 mL 无水苯在反应瓶中回流 8h. 蒸除溶剂和可挥发物后, 加 20 mL 二氯甲烷及 20 mmol 无水 AlCl₃, 再加 25 mL (9 mmol) 乙酰基二茂铁的二氯甲烷溶液, 回流或室温下反应 12h, 再用一般方法^[1] 处理得纯产品.

1 X=o-F. 黄色针状结晶, 产率 22%, m. p. 90.0—91.0°C. C₁₉H₁₅FFeO₂ (计算值: C, 65.20; H, 4.29; Fe, 15.96. 实测值: C, 64.90; H, 4.21; Fe, 16.17). ν_{\max} : 1673(vs, 乙酰基 C=O), 1650(vs, 邻氟苯甲酰基 C=O) cm⁻¹. δ_H : 4.79, 4.76, 4.57, 4.51 (各 2H, t, 分别为邻氟苯甲酰基和乙酰基的 2, 5-和 3, 4-H), 2.30(3H, s, COCH₃), 7.05—7.66(4H, m, 苯环质子) ppm.

2 X=m-F. 红色针状结晶, 产率 18%, m. p. 65.0—66.0°C. C₁₉H₁₅FFeO₂ (计算值: 同 **1**. 实测值: C, 65.06; H, 4.29; Fe, 16.19). ν_{\max} : 1659(vs, 乙酰基 C=O), 1636(vs, 间氟苯

甲酰基 $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . δ_{H} : 4.86, 4.72, 4.56, 4.46 (各 2H, t, 分别为间氟苯甲酰基和乙酰基 2, 5-和 3, 4-H), 2.28 (3H, s, COCH_3), 7.27—7.56 (4H, m, 苯环质子) ppm.

3 $\text{X}=\text{p-F}$. 红色片状结晶, 产率 23%, m. p. 98.5—100.0°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FFeO}_2$ (计算值: 同 **1**. 实测值: C, 65.11; H, 4.26; Fe, 16.08). ν_{max} : 1662 (vs, 乙酰基 $\text{C}=\text{O}$), 1634 (vs, 对氟苯甲酰基 $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . δ_{H} : 4.89, 4.75, 4.58, 4.48 (各 2H, t, 分别为对氟苯甲酰基和乙酰基 2, 5-和 3, 4-H), 2.30 (3H, s, COCH_3), 7.05—7.99 (4H, m, 苯环质子) ppm.

4 $\text{X}=\text{o-Cl}$. 红色块状结晶, 产率 33%, m. p. 127.5—129.0°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClFeO}_2$ (计算值: C, 62.35; H, 4.10; Fe, 15.26. 实测值: C, 62.34; H, 4.16; Fe, 15.50). ν_{max} : 1663 (vs, 乙酰基 $\text{C}=\text{O}$), 1649 (vs, 邻氯苯甲酰基 $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . δ_{H} : 4.83, 4.74 (各 2H, t, 分别为邻氯苯甲酰基和乙酰基 2, 5-H), 2.33 (3H, s, COCH_3), 7.42 (4H, s, 苯环质子) ppm.

5 $\text{X}=\text{p-Cl}$. 红色片状结晶, 产率 22%, m. p. 132.0—133.0°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClFeO}_2$ (计算值: 同 **4**. 实测值: C, 62.43; H, 4.06; Fe, 15.28). ν_{max} : 1661 (vs, 乙酰基 $\text{C}=\text{O}$), 1632 (vs, 对氯苯甲酰基 $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . δ_{H} : 4.88, 4.75, 4.56, 4.46 (各 2H, t, 分别为对氯苯甲酰基和乙酰基 2, 5-和 3, 4-H), 2.30 (3H, s, COCH_3), 7.36—7.88 (4H, m, 苯环质子) ppm.

6 $\text{X}=\text{o-Br}$. 深红色针状结晶, 产率 33%, m. p. 150.0—152.0°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrFeO}_2$ (计算值: C, 54.87; H, 3.61; Fe, 13.43. 实测值: C, 55.16; H, 3.47; Fe, 13.52). ν_{max} : 1660.7 (vs, 两种酰基 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰重合) cm^{-1} . δ_{H} : 4.85, 4.73 (各 2H, t, 分别为邻溴苯甲酰基和乙酰基 2, 5-H), 4.57—4.60 (4H, m, $2\times 3\text{-H}$, $2\times 4\text{-H}$), 2.33 (3H, s, COCH_3), 7.44—7.77 (4H, m, 苯环质子) ppm.

若 **1—5** 的合成在回流温度下反应, 其产率依次为 9, 11, 7, 3, 4%. 同时还得到副产物 **7**, 其产率分别为 20, 23, 22, 11, 4%.

7^[7] 红色针状结晶, m. p. 118.5—120.0°C. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}$ (计算值: C, 65.81; H, 5.03; Fe, 24.46. 实测值: C, 65.73; H, 5.03; Fe, 24.50). ν_{max} : 1633 (vs, $\text{C}=\text{O}$), 1587 (s, $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . δ_{H} : 4.81, 4.56 (各 2H, t, 分别为酰基和双键 2, 5-H), 4.35—4.58 (4H, m, $2\times 3\text{-H}$, $2\times 4\text{-H}$), 6.74 (1H, s, $\text{C}=\text{CH}$), 2.56 (3H, s, CH_3), 4.20, 4.17 (各 5H, s, 分别为与酰基和双键相连二茂铁基中未取代环戊二烯基环上质子) ppm.

8 和 **9** 的合成 5 mmol 正十六酰基二茂铁溶解于 20 mL 无水二氯甲烷中, 滴加含 5 mmol 乙酰氯 (或苯甲酰氯) 和 30 mL 11 mmol 无水 AlCl_3 的二氯甲烷溶液, 室温下反应 12 h, 处理同前.

8 $\text{R}=\text{CH}_3$. 黄色针状结晶, 产率 38%, m. p. 79.0—80.0°C. $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{FeO}_2$ (计算值: C, 72.16; H, 9.01; Fe, 12.01. 实测值: C, 72.38; H, 9.44; Fe, 12.37). ν_{max} : 1666 (vs, 甲酰基 $\text{C}=\text{O}$), 1657 (vs, 正十六酰基 $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . δ_{H} : 4.73 (4H, t, $2\times 2\text{-H}$, $2\times 5\text{-H}$), 4.44 (4H, t, $2\times 3\text{-H}$, $2\times 4\text{-H}$), 2.84 (3H, s, COOH_3), 2.52—2.72 (2H, m, COCH_3), 1.27 [26H, s, $(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$], 0.88 (3H, t, CH_2CH_3) ppm.

9 $\text{R}=\text{Ph}$. 红色针状结晶, 产率 48%, m. p. 52.0—54.0°C. $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FeO}_2$ (计算值: C, 75.06; H, 8.62; Fe, 10.61. 实测值: C, 75.30; H, 8.62; Fe, 10.90). ν_{max} : 1670 (vs, 正十六酰基 $\text{C}=\text{O}$), 1632 (vs, 苯甲酰基 $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . δ_{H} : 4.90, 4.72, 4.56, 4.47 (各 2H, t, 分别为苯甲酰基和正十六酰基 2, 5-和 3, 4-H), 7.25—7.93 (5H, m, 苯环上质子), 2.46—2.60 (2H, m, COCH_2), 1.27 [26H, s, $(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$], 0.88 (3H, t, CH_3) ppm.

参 考 文 献

- [1] Broadhead, G. D.; Osgierby, J. M.; Pouson, P. L., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 650.
- [2] Elcko, P., *Chem. Zvesti*, **1974**, *28*, 94.
- [3] El-Hashash, M. A., *Indian J. Chem.*, **1983**, *22A*, 605.
- [4] Nesmeyanov, A. N.; Perevalova, E. G.; Golovnya, R. V.; Nikitina, T. V.; Simukova, N. A., *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **1956**, *111*, 605.
- [5] Dabard, R.; Patin, H., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, *6*, 2158.
- [6] Vogel, M.; Rausch, M.; Rosenberg, H., *J. Org. Chem.*, **1957**, *22*, 1016.
- [7] Pouson, P. L.; Watts, W. E., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3880.
- [8] Rosenblum, M., "Chemistry of Iron Group Metallocenes", John Wiley, New York, **1965**, p. 38.
- [9] Perjessy, A.; Toma, S., *Chem. Zvesti*, **1969**, *23*, 533.

Study on Synthesis and Spectral Properties of Unsymmetric Diacyl Ferrocene Derivatives

Zhou Yao-Kun* Li Yuan-Zong Wu Shao-Zu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Abstract

Unsymmetric diacyl ferrocene derivatives, 1-acetyl-1'-halogen substituted benzoyl ferrocene (**1—6**) were synthesized from acetyl ferrocene and the corresponding acyl chloride in the presence of $AlCl_3$ under reflux or at room temperature. Besides the expected product, 1, 3-diferrocenyl but-2-en-1-one(**7**) as a by-product, was obtained when the reaction was carried out under reflux temperature. 1-Acetyl-1'-palmitoyl ferrocene (**8**) and 1-benzoyl-1'-palmitoyl ferrocene (**9**) were synthesized from palmitoyl ferrocene in a similar way. The IR, 1H NMR spectra of all the compounds were discussed.